

- [1] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5667.  
[2] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2087, 3505, 3518.  
[3] Herstellung von 3: Die Reaktion von *t*Bu<sub>2</sub>SiHF mit LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 130°C führt zu *t*Bu<sub>2</sub>SiH—CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das über *t*Bu<sub>2</sub>SiBr—CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Umsetzung mit Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> bei Raumtemperatur) und *t*Bu<sub>2</sub>SiF—CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (einwöchige Umsetzung mit KF in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei Raumtemperatur in Anwesenheit von [18]Krone-6) in *t*Bu<sub>2</sub>SiF—CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> umgewandelt wird (einwöchige Umsetzung mit LiMe in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur). Gelöst in Diethylether lagert sich letztere Verbindung in mehreren Wochen zu 3 um. Benötigtes *t*Bu<sub>2</sub>SiHF ist durch Fluorierung von *t*Bu<sub>2</sub>SiHCl (aus HSiCl<sub>3</sub> + 2LiBu in Pentan bei Raumtemperatur) mit ZnF<sub>2</sub> bei 90°C, benötigtes LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> analog LiCBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (vgl. [2]) durch Einwirkung von LiBu und Me<sub>3</sub>SiCl auf HCB<sub>3</sub> zugänglich.  
[4] Die Kristalle enthalten Tetrahydrofuran, das nach röntgenographischem Befund schwach mit dem Si-Atom der Si=C-Einheit von 2 verknüpft ist. Die Thermolyse des Diethyletheraddukts von 3 führt zu lösungsmittelfreiem 2, von dem bisher keine für eine Röntgen-Strukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

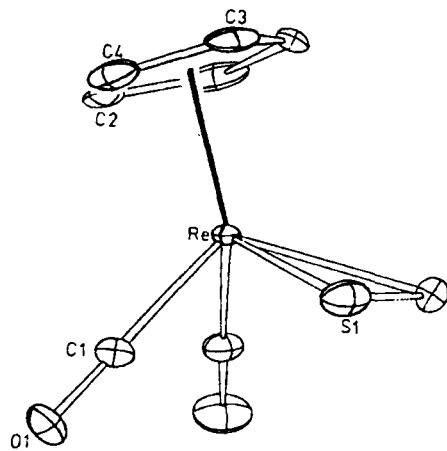


Fig. 1. Molekülstruktur des Dischwefel-Rhenium-Komplexes 2 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Re—S1 2.410, S1—S1' 1.996; S1—Re—S1' 48.9, C1—Re—C1' 77.9, Re—C1—O1 179.4. Das Molekül hat kristallographische Spiegelsymmetrie. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50557, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dischwefel und Diselen als starke Acceptorliganden in ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Re(CO)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und [ $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ]Mn(CO)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>\*\*

Von Max Herberhold\*, Dietmar Reiner und Ulf Thewalt  
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Dischwefel-Komplexe von Übergangsmetallen zeichnen sich durch besondere Vielfalt ihrer Struktur- und Bindungsmöglichkeiten aus<sup>[1]</sup>. Es scheint aber bisher nicht deutlich geworden zu sein, daß der Ligand S<sub>2</sub> ausgeprägte Acceptor-eigenschaften hat. Das ergibt sich nun aus den IR- und NMR-Spektren des neuen Dischwefel-Komplexes CpRe(CO)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 2 (Cp =  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl). Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt (Fig. 1), enthält 2 einen  $\eta^2$ -koordinierten S<sub>2</sub>-Liganden, der die Stelle einer CO-Gruppe im Halbsandwich-Komplex CpRe(CO)<sub>3</sub> 1 einnimmt.

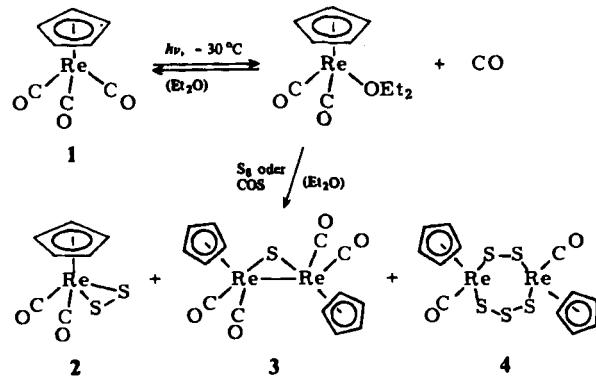


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe 1 und 2 sowie 5 und 6.

Komplex	CpRe(CO) <sub>3</sub> 1	CpRe(CO) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 2	Cp*Mn(CO) <sub>3</sub> 5	Cp*Mn(CO) <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> 6
<b>IR:</b>				
ν(CO) [cm <sup>-1</sup> ]	2024 (s) [a] 1936 (vs)	2014 (s) [a] 1945 (s)	2002 (s) [b] 1917 (vs)	1987 (vs) [b] 1941 (s)
k(CO) [N · cm <sup>-1</sup> ]	15.60	15.82	15.28	15.58
<b><sup>1</sup>H-NMR:</b>				
δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	5.39 [c]	5.78 [c, e]	1.90 [d]	1.91 [d]
δ(CH <sub>3</sub> )				
<b><sup>13</sup>C-NMR (0°C):</b>				
δ(Ring)	84.4 [c]	90.2 [c]	96.8 [d]	102.6 [d]
δ(CH <sub>3</sub> )			10.3	10.3

[a] In Et<sub>2</sub>O; [b] in THF; [c] in CDCl<sub>3</sub>; [d] in [D<sub>6</sub>]Aceton. [e] –20°C.

\* Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. D. Reiner

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. U. Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Photolyse von 1 in Diethylether führt unter CO-Abspaltung primär zum solvens-stabilisierten Komplex CpRe(CO)<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O). Die weitere Umsetzung mit Schwefel oder Carbonoxidsulfid ergibt ein kompliziertes Produktgemisch, das unter anderem die diamagnetischen Komplexe

2-4 enthält. Die Strukturen von 2-4 wurden röntgenographisch bestimmt<sup>[4]</sup>.

Im IR-Spektrum des rotbraunen einkernigen Dischweifel-Komplexes 2 erscheint das Muster der CO-Valenzabsorptionen (Schwerpunkt  $1979.5\text{ cm}^{-1}$ ) bei höheren Wellenzahlen als im Spektrum der Stammverbindung 1 (Schwerpunkt  $1965.3\text{ cm}^{-1}$ ). Ein entsprechender Anstieg ergibt sich auch bei den aus den  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (näherungsweise) berechneten Kraftkonstanten  $k(\text{CO})$ , die für einen Vergleich von Komplexen unterschiedlicher Symmetrie besser geeignet sind als die experimentell beobachteten CO-Valenzabsorptionen. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das Singulett-Signal des Cp-Rings in 2 gegenüber 1 zu tieferem Feld verschoben. Alle diese Daten (Tabelle 1) zeigen übereinstimmend, daß der neue Ligand  $S_2$  mehr Ladung vom Fragment  $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]$  abzieht als der ursprüngliche Ligand CO. Demnach ist  $S_2$  – wie andere schwefelhaltige Zweielektronenliganden (z. B.  $\text{CS}_2$  und  $\text{CS}^{[6]}$ ) – ein besserer Acceptorligand als CO.

Ein entsprechender Vergleich zwischen  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  5 ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$ ) und dem daraus entstehenden Diselen-Komplex  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Se}_2$  6 zwingt zu dem Schluß, daß auch  $\text{Se}_2$  den Liganden CO in der Acceptorfähigkeit übertrifft (Tabelle 1).

Die Molekülstrukturen der Dichalkogen-Komplexe 2 und 6 sind mit der spektroskopisch abgeleiteten Ladungsverschiebung vom Metall zu einem „side on“-gebundenen  $E_2$ -Liganden (E=S bzw. Se) in Einklang. Der Abstand S–S' in 2 entspricht mit  $1.996(5)\text{ \AA}$  einem Wert zwischen Einfach- und Doppelbindung (vgl. S=S  $1.89\text{ \AA}$ ,  $S_8$   $2.06\text{ \AA}^{[7]}$ ); er ist kurz im Vergleich zu anderen Komplexen mit  $\eta^2$ -koordinierten  $S_2$ -Liganden ( $1.99\text{--}2.09\text{ \AA}^{[1]}$ ). Der Abstand Re–S ( $2.410(2)\text{ \AA}$ ) ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien (Einfachbindung), für die bei Verwendung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ( $1.52\text{ \AA}^{[8]}$ ) und  $S_8$  ( $1.03\text{ \AA}^{[7]}$ ) als Vergleichsverbindungen  $2.55\text{ \AA}$  anzunehmen ist. Nach der vorläufigen Röntgen-Strukturanalyse von 6 sind ebenfalls die Abstände Se–Se' ( $2.263(8)\text{ \AA}$ ) und Mn–Se ( $2.463(4)\text{ \AA}$ ) ungewöhnlich kurz, wenn man sie zu Vergleichsverbindungen (Se–Se  $2.19\text{ \AA}$  und  $\text{Se}_8$   $2.34\text{ \AA}^{[7]}$ ;  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , Mn–Mn  $2.90\text{ \AA}^{[8]}$ ) in Beziehung setzt.

In Anbetracht der kurzen  $E_2$ -Bindungslängen können die Liganden  $S_2$  und  $\text{Se}_2$  in 2 bzw. 6 als koordinationsstabilisierte Form der – unter Normalbedingungen nicht frei existierenden – Heteroolefine S=S und Se=Se aufgefaßt werden, deren Doppelbindung durch  $\pi$ -Komplexbildung gedehnt ist. Im Gegensatz zu der in neueren Arbeiten (vgl. [1]) häufig vorgeschlagenen Formulierung anionischer  $S_2^{\ominus}$ - oder  $\text{S}_2^{\ominus\ominus}$ -Liganden, die den Acceptorcharakter der Dichalkogen-Liganden noch stärker betont, läßt das hier verwendete Modell mit  $S_2$  und  $\text{Se}_2$  als ungeladenen Zweielektronenliganden auch die Analogie zu den Komplexen  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{L}$  (M=Mn, Re) mit anderen neutralen Acceptorliganden (L=CO, CS,  $\text{CS}_2^{[6]}$ ) erkennen.

Eingegangen am 1. August 1983 [Z 497]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1343–1352

[1] Übersicht: A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245.

[4] Über die zweikernigen Komplexe 3 und 4 wird gesondert berichtet: M. Herberhold, D. Reiner, T. Debaerdemaecker, K. Ackermann, U. Thewalt, unveröffentlicht.

[6] M. Herberhold, M. Süß-Fink, *Angew. Chem.* 89 (1977) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 194; *Chem. Ber.* 111 (1978) 2273.

[7] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., S. 571–573. Clarendon Press, Oxford 1975.

[8] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1609.

## Synthese und Struktur eines Makrocyclus mit einem Gerüst aus Arsen-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen\*\*

Von **Herbert W. Roesky\***, **Habibollah Djarrah**,

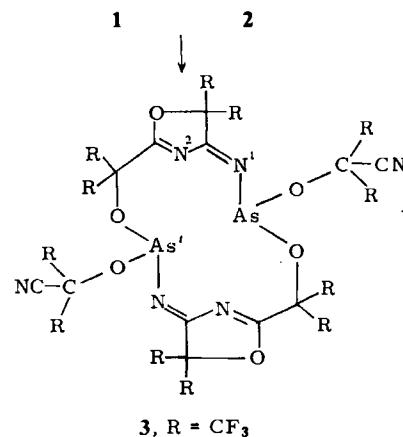
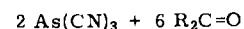
**Joachim Lucas, Mathias Noltemeyer** und

**George M. Sheldrick**

*Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet*

Makrocyclische Verbindungen mit koordinationsfähigen Gliedern sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden, weil sie als Komplexbildner für Ionen und zum Fixieren kleinerer Gastmoleküle dienen können<sup>[1,2]</sup>.

Wir haben jetzt gefunden, daß die Reaktion von Arsen(III)-cyanid 1 mit Hexafluoraceton 2 im Molverhältnis 1:3 überraschenderweise zur Verbindung 3 führt<sup>[3]</sup>, deren Gerüst ein vierzehngliedriger Heterocyclus ist.



In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel kristallisiert 3 als farbloses Addukt mit zwei Molekülen Dichlormethan oder Acetonitril, welche sich durch Erwärmen auf  $80^\circ\text{C}$  bzw. erst bei  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  im Ölumpenvakuum entfernen lassen. Wie die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall zeigte, sind im Molekül 3 zwei Arsenatome über zwei identische Brücken der Sequenz  $\text{N}^1-\text{C}-\text{N}^2-\text{C}-\text{C}-\text{O}$  miteinander verknüpft; jede Brücke enthält außerdem einen Dihydrooxazolring (mit  $\text{N}^2$ ). Durch koordinative Wechselwirkung As–N<sup>2</sup> (Mittelwert des Atomabstandes 265 pm) bilden die ebenen Molekühlhälfte miteinander einen Winkel von  $90^\circ$ . Somit ist eine Seite des Moleküls durch CF<sub>3</sub>-Gruppen völlig abgeschirmt, während von der anderen Seite je ein Solvensmolekül (Acetonitril) in die Koordinationsphäre der Arsenatome aufgenommen wird (As–NCCH<sub>3</sub> 301 pm). Ein Eindringen dieser Liganden in den Makrocyclus ist aber wegen des geringen As...As'-Abstandes (437 pm) nicht möglich.

Die Struktur von 3 (vgl. Supplement) macht deutlich, daß während der Bildungsreaktion sämtliche As–C-Bindungen in 1 gespalten werden. Je zwei CN-Gruppen werden zum Aufbau des vierzehngliedrigen Ringes gebraucht, die dritte wandert zum Carbonyl-C-Atom eines exocyclicisch gebundenen Hexafluoracetonmoleküls.

Eingegangen am 4. August 1983 [Z 505]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1424–1434

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, H. Djarrah, J. Lucas, Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.